

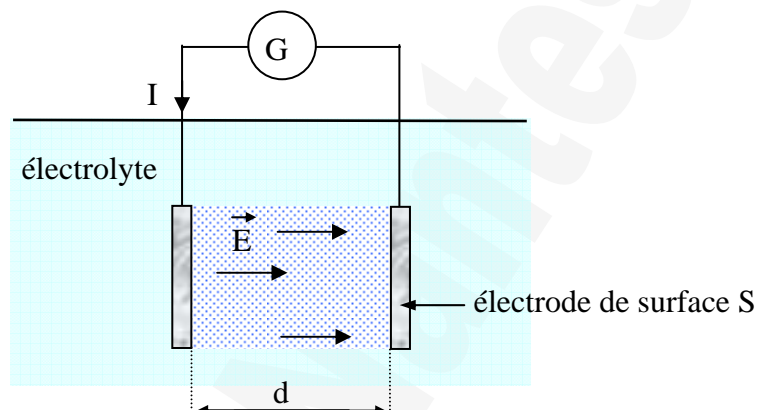
## Quelques notions de conductimétrie

### A - Mobilité d'un ion

Deux électrodes planes, parallèles, de surface  $S$  et distantes de  $d$  sont reliées aux pôles d'un générateur alternatif (\*).

Les surfaces  $S$  sont en regard l'une de l'autre et sont plongées dans un électrolyte.

(\*) Il est préférable de ne pas utiliser un générateur continu pour éviter la polarisation des électrodes.



Soit un ion (solvaté), assimilé à une sphère de rayon  $r$ , se déplaçant, à la vitesse  $\vec{v}$  dans l'électrolyte.

Les forces de viscosité qui s'exercent sur cet ion sont équivalentes à une force de frottement unique

$\vec{f} = -k \eta \vec{v}$  ( $\eta$  : viscosité du milieu ;  $k > 0$  dépend de la taille de l'ion).

Un ion de vitesse  $\vec{v}$  est alors soumis à deux forces :

- $\vec{F} = q \vec{E}$  (force d'intensité constante)
- et  $\vec{f} = -k \eta \vec{v}$  (force dont l'intensité augmente avec la vitesse de l'ion).

Au bout d'un temps relativement court, les deux forces se compensent et l'ion atteint, alors, une vitesse limite

$v_{\text{lim}}$  telle que :  $k \eta v_{\text{lim}} = |q| E$  ( $E$  est la norme du vecteur champ électrique  $\vec{E}$ )

On obtient :  $v_{\text{lim}} = \frac{|q| E}{k \eta}$

*En régime permanent, les ions se déplacent donc avec une vitesse moyenne constante entre les deux électrodes sous l'action du champ électrique uniforme qui règne entre ces électrodes.*

On définit la mobilité  $\mu_{\text{ion}}$  de l'ion en posant :  $v_{\text{lim}} = \mu_{\text{ion}} E$  (avec  $E$  en  $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$  et  $\mu_{\text{ion}}$  en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ )

*Plus la vitesse limite sera importante et plus la mobilité de l'ion est importante.*

On a, alors :  $\mu_{\text{ion}} = \frac{|q|}{k \eta}$

**Remarque** : On constate, alors, que la mobilité de l'ion dépend de l'ion (charge et « taille ») mais aussi du milieu ( $\eta$ ) dans lequel il évolue. Les forces de viscosité sont, de plus, sensibles aux variations de température de sorte que la mobilité l'est aussi.

**Quelques ordres de grandeur** : Mobilités de quelques ions, en solution aqueuse, à 298 K, à concentration nulle :

Ion	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{OH}^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$
$\mu_{\text{ion}} (10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1})$	52	76	205	362

**Rq** : La mobilité des ions hydronium et hydroxyde est nettement supérieure à celle des autres ions.

## B - Conductivité

Raisonnons sur un seul type d'ion. Les ions, tous identiques à celui que nous venons d'étudier, qui circulent dans la zone comprise entre les deux électrodes sont responsables du passage d'un courant d'intensité totale  $I$ .

La colonne de liquide de longueur  $d$  et de surface  $S$  comprise entre les deux électrodes a une résistance :

$$R = \frac{U}{I} = \frac{E \times d}{I} \quad (\text{relation (a)})$$

Cette résistance s'écrit également en faisant intervenir sa résistivité  $\rho$  et ses dimensions :

$$R = \rho \frac{d}{S} = \frac{1}{\chi} \frac{d}{S} \quad (\chi : \text{conductivité de l'électrolyte en } \text{S} \cdot \text{m}^{-1})$$

La conductance  $G = \frac{1}{R}$  de la solution ionique est donc :  $G = \chi \frac{S}{d}$  (relation b)

*Remarques* : Le rapport  $\frac{S}{d}$  ne dépend que de la « géométrie » des électrodes donc de la cellule de mesure ; ce rapport est souvent appelé *constante de cellule* du conductimètre appareil destiné à la mesure de la conductivité. La constante de cellule s'exprime en m.

## C - Relation entre la conductivité et la mobilité des ions

Nous raisonnons toujours sur une seule sorte d'ions.

Pendant une durée  $\Delta t$ , la colonne de liquide est traversée par une intensité  $I$  ce qui représente une quantité d'électricité  $Q$  égale à :  $Q = I \times \Delta t$  (relation c)

Les ions qui traversent une section  $S$  de l'électrode sont les ions qui sont contenus dans le volume  $V$  tel que :

$$V = S \times (v_{\text{lim}} \times \Delta t)$$

La *quantité* (mol) d'ions concernés s'écrit alors :  $x \text{ mol} = [\text{ion}^{\pm n}] \times V$  ( $[\text{ion}]$  est la concentration molaire de l'ion dans l'électrolyte) ; on écrit :  $x \text{ mol} = [\text{ion}^{\pm n}] \times S \times v_{\text{lim}} \times \Delta t$

Le *nombre* d'ions concernés s'écrit :  $[\text{ion}^{\pm n}] \times S \times v_{\text{lim}} \times \Delta t \times N_A$

Chaque ion porte une charge  $q = \pm n \times e$  de sorte que  $Q$  s'écrit :

$$Q = n \times e \times [\text{ion}^{\pm n}] \times S \times v_{\text{lim}} \times \Delta t \times N_A \quad (\text{relation d})$$

Les relations (a), (b), (c) et (d) permettent d'obtenir :

$$G = \chi \frac{S}{d} \quad \text{relation (A) puis : } G = \frac{I}{E \times d} = \frac{n \times e \times [\text{ion}^{\pm n}] \times S \times v_{\text{lim}} \times \cancel{\Delta t} \times N_A}{\cancel{\Delta t} \times E \times d} \quad \text{relation (B)}$$

Le rapprochement des relations (A) et (B) donne :  $\chi \frac{S}{d} = \frac{n \times e \times [\text{ion}^{\pm n}] \times \cancel{S} \times v_{\text{lim}} \times N_A}{E \times \cancel{d}}$

Soit :  $\chi = \frac{n \times e \times N_A \times [\text{ion}^{\pm n}] \times v_{\text{lim}}}{E}$  puis, enfin :  $\chi = n \times e \times N_A \times [\text{ion}^{\pm n}] \times \mu_{\text{ion}}$  avec :  $e \times N_A = 1 \text{ F}$

$$\chi = n \times 1 \text{ F} \times [\text{ion}^{\pm n}] \times \mu_{\text{ion}}$$

## Relation entre mobilité $\mu_{\text{ion}}$ et conductivité molaire ionique de l'ion

On pose :  $\mu_{\text{ion}} \times 1F = \Lambda_{\text{ion}}$  (ou aussi  $\lambda_{\text{ion}}$ )  $\Lambda_{\text{ion}}$  est souvent appelée conductivité molaire ionique (rapportée à l'unité de charge-voir la suite).

$$\chi = n \times [\text{ion}^{\pm n}] \Lambda_{\text{ion}} \quad \Lambda_{\text{ion}} \text{ en } \text{S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} ; \chi \text{ en } \text{S.m}^{-1} \text{ et } [\text{ion}^{\pm n}] \text{ en } \text{mol.m}^{-3}$$

*Remarque* :  $\Lambda_{\text{ion}}$  dépend de la nature de l'ion, de la température mais aussi de la concentration de cet ion en solution ainsi que de la nature du solvant. Ici, on se limite à un seul solvant : l'eau.

Pour s'extraire de la dépendance de  $\Lambda_{\text{ion}}$  avec la concentration, les tables fournissent également la valeur à concentration nulle (que l'on note  $\Lambda_{\text{ion}}^0$ ). C'est, bien entendu, une valeur extrapolée !

Dans les tables, cette grandeur est, le plus souvent, « ramenée à l'unité de charge » ; celle-ci est alors notée sous la forme  $\frac{1}{n} \Lambda_{\text{ion}^{\pm n}}$ .

*Sous cette forme, il est plus facile de comparer les contributions des différents ions se trouvant simultanément dans une solution indépendamment de leur charge.*

**Ordres de grandeurs :**

Ion	$\text{Na}^+$	$\frac{1}{2} \text{Ba}^{2+}$	$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{OH}^- (*)$
$\frac{1}{n} \Lambda_{\text{ion}^{\pm n}}^0 \text{ (mS.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	5,01	6,36	8,00	4,09	34,985	19,918

(\*) ou  $\text{HO}^-$

### D - Généralisation et conclusion

Nous avons fait le raisonnement pour un type d'ion.

On admet que la conductivité totale d'un électrolyte est égale à la somme des conductivités dues à tous les types d'ions que l'on trouve en solution si cette solution n'est pas, globalement, trop concentrée en ions ! Ce résultat n'est donc valable, en théorie, que pour une solution suffisamment diluée ! (tableau ci-après)

On a donc :  $\chi = \sum_i n_i \Lambda_i C_i$  avec

$C_i$  : concentration de l'ion « i » ( $\text{ion}^{\pm n_i}$ ) dans la solution ( $n_i > 0$ )

$\Lambda_i$  : conductivité molaire ionique de l'ion « i » rapportée à l'unité de charge ( $\Lambda_i \equiv \Lambda_{\text{ion}}^0$  si la solution n'est pas trop concentrée).

*Remarque à propos des notations rencontrées* : La conductivité d'une solution est parfois notée :  $\chi = \sum_i \Lambda_i C_i$  ; dans ce cas,  $\Lambda_i$  désigne la conductivité molaire ionique intrinsèque de l'ion (conductivité qui tient compte de sa charge).

*Exemple 1* : soit une solution de nitrate d'argent de concentration  $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = 1 \text{ mol.m}^{-3}$  ; sa conductivité s'écrit :  $\chi = [\text{Ag}^+] \Lambda_{\text{Ag}^+} + [\text{NO}_3^-] \Lambda_{\text{NO}_3^-} + [\text{H}_3\text{O}^+] \Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + [\text{OH}^-] \Lambda_{\text{OH}^-}$

Comme  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $[\text{OH}^-] \ll$  autres concentrations, on admet, même si la mobilité des ions oxonium (ou hydronium) et hydroxyde est élevée, que l'on a :  $\chi \equiv [\text{Ag}^+] \Lambda_{\text{Ag}^+} + [\text{NO}_3^-] \Lambda_{\text{NO}_3^-}$

*Données* :  $\Lambda_{\text{Ag}^+}^0 \equiv 6,192 \text{ mS.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\Lambda_{\text{NO}_3^-}^0 = 7,144 \text{ mS.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

La dissolution du nitrate d'argent nous permet d'affirmer :  $[Ag^+] = C$  et  $[NO_3^-] = C$  ce qui entraîne :

$$\chi \cong C (\Lambda_{Ag^+} + \Lambda_{NO_3^-}) \quad (1)$$

Faisons le calcul de la conductivité et comparons la conductivité calculée avec la conductivité mesurée :

Concentrations	$\chi_{calculée}$ (mS.m <sup>-1</sup> )	$\chi_{mesurée}$ (mS.m <sup>-1</sup> )	Ecart relatif $\frac{ \chi_{mesurée} - \chi_{calculée} }{\chi_{mesurée}}$
$10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup> soit 1 mol.m <sup>-3</sup>	13,34	13,05	< 3 %

**Exemple 2 :** Soit une solution de chlorure de baryum de concentration  $C' = 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> = 1 mol.m<sup>-3</sup> ; sa conductivité s'écrit :  $\chi \cong [Cl^-] \Lambda_{Cl^-} + 2[Ba^{2+}] \Lambda_{\frac{1}{2}Ba^{2+}}$  ( $[H_3O^+]$  et  $[OH^-] \ll$  autres concentrations)

*Remarque à propos des notations rencontrées :*

On peut écrire parfois :  $\chi \cong [Cl^-] \Lambda_{Cl^-} + [Ba^{2+}] \Lambda_{Ba^{2+}}$  car  $2 \Lambda_{\frac{1}{2}Ba^{2+}} = \Lambda_{Ba^{2+}}$

Données :  $\Lambda_{\frac{1}{2}Ba^{2+}}^0 \cong 6,364$  mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> ( donc  $\Lambda_{Ba^{2+}}^0 \cong 2 \times 6,364$  mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>)

et  $\Lambda_{Cl^-}^0 = 7,634$  mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>

Le bilan de la dissolution du chlorure de baryum s'écrit :  $BaCl_{2(s)} \longrightarrow Ba^{2+} + 2 Cl^-$

On en déduit :  $[Ba^{2+}] = C' = 1$  mol.m<sup>-3</sup> et  $[Cl^-] = 2 C' = 2$  mol.m<sup>-3</sup>

$$\chi \cong C' (2 \Lambda_{Cl^-} + 2 \Lambda_{\frac{1}{2}Ba^{2+}}) \quad (2)$$

Numériquement, on obtient :

$$\chi_{calculée} = \underbrace{2 \text{ mol.m}^{-3} \times 7,634 \text{ mS.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}_{Cl^-} + \underbrace{1 \text{ mol.m}^{-3} \times 2 \times 6,364 \text{ mS.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}_{Ba^{2+}}$$

Faisons le calcul de la conductivité et comparons la conductivité calculée avec la conductivité mesurée :

Concentration de la solution	$\chi_{calculée}$ (mS.m <sup>-1</sup> )	$\chi_{mesurée}$ (mS.m <sup>-1</sup> )	Ecart relatif $\frac{ \chi_{mesurée} - \chi_{calculée} }{\chi_{mesurée}}$
1 mol.m <sup>-3</sup>	28,00	26,45	6 %

Rq : Dans les deux cas, nous avons négligé les ions hydronium et hydroxyde ; un calcul plus précis laisserait cependant l'écart relatif pratiquement inchangé. Il faut, bien entendu, bien voir, que la concentration en solutés, bien que faible, ne tend pas vers zéro ! Le modèle utilisé ne donne des résultats corrects que pour des solutions très diluées. Dans le tableau qui suit, on constate, effectivement que seule la troisième colonne donne des résultats cohérents avec le modèle proposé.

Conductivités des électrolytes étudiés à différentes concentrations :

Concentrations (mol.L <sup>-1</sup> )	1	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>
Solution de nitrate d'argent : $\chi_{mesurée}$ (mS.m <sup>-1</sup> )	7,78	10,91	13,05
Solution de chlorure de baryum : $\chi_{mesurée}$ (mS.m <sup>-1</sup> )	13,80	19,74	26,45

**Exemple 3** : Si l'on essaye de vérifier l'ordre de grandeur de la conductibilité électrique de l'eau minérale « San Pellegrino », on trouve :  $\chi_{\text{calculée}} \cong 1985 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (à 25 °C) et non  $1195 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (à 20 °C) ! Notons que, cette fois, l'écart relatif est de 66 % ! La différence de température n'explique sans doute pas tout !



**Conclusion :**

La conductivité d'une solution diluée étant liée à la concentration et à la mobilité des espèces chimiques, on peut utiliser la mesure de la conductivité pour étudier des réactions et réaliser des dosages.

### E – Dosages conductimétriques (\*)

(\*) on parle aussi de dosages conductométriques

◆ On peut utiliser, dans des cas simples, et après étalonnage préalable, la mesure de la conductance pour déterminer la concentration d'une substance dans l'eau ou, plus simplement, la concentration d'une solution. Les relations (1) et (2) montrent, en effet, la relation simple qui peut exister entre la concentration d'une solution et sa conductivité électrique.

◆ On peut aussi utiliser la variation brusque de conductance lors d'un dosage volumétrique pour repérer l'équivalence. On peut procéder, par exemple, à des dosages acido-basiques ; compte tenu de la grande conductivité des ions hydronium (ou ions oxonium) et hydroxyde, il est nécessaire que l'un des réactifs soit un acide fort ou une base forte.

On peut, également, procéder à des dosages par précipitation.

Les exercices proposés mettent en lumière ces différentes possibilités.